

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

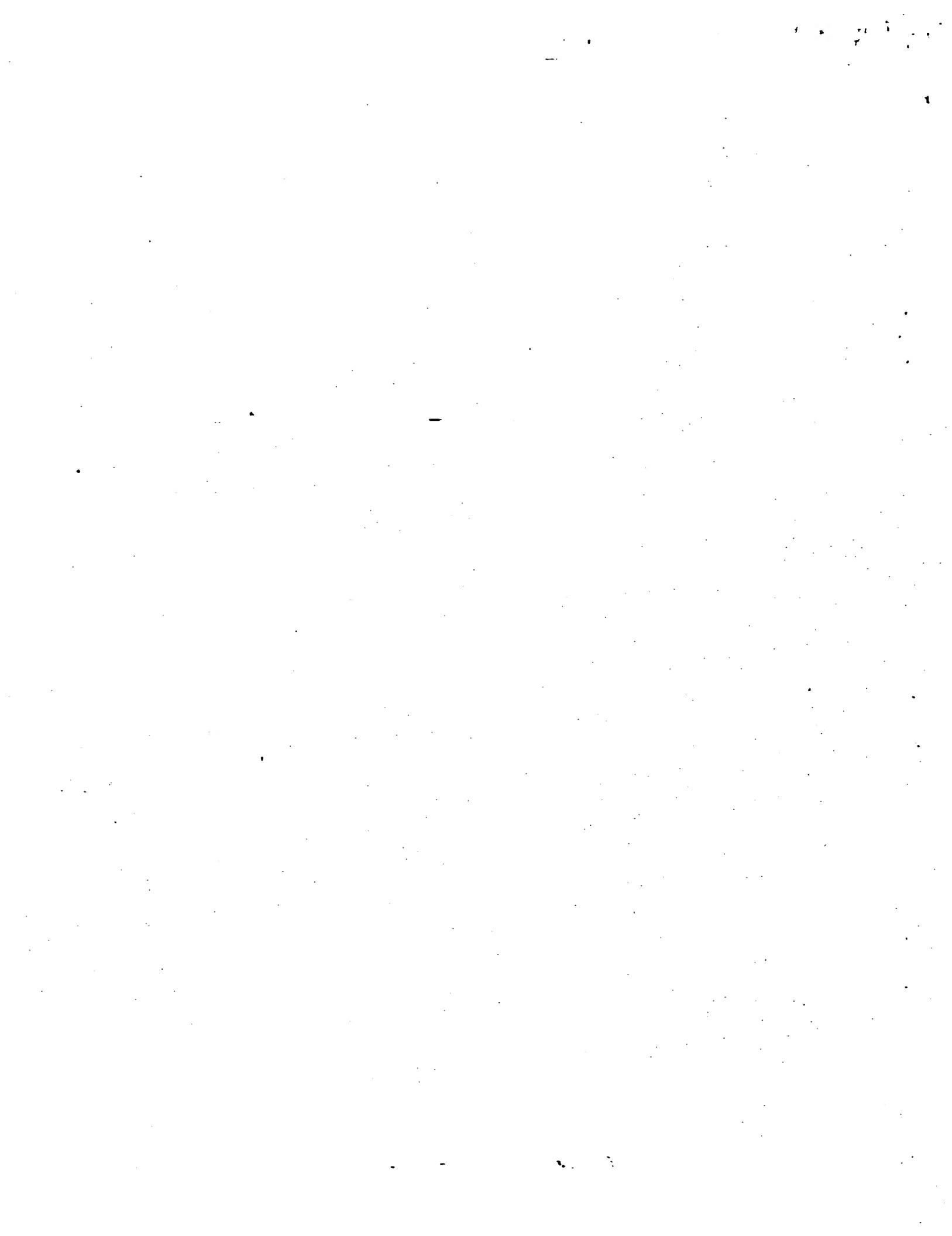
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0040760
APR 1978

37505A/21 TEIJIN KK	A41 E13	TEIJ 28.09.76 *JS 3040-760
28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2, r. 45		
Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prep'd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with poly:ol		
<p>New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = vivalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1).</p> <p>The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.</p> <p>In (I), D includes </p> <p>$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-$ and $-\text{CCl}=\text{CCl}-$, and R can be explained by the</p>		

356

corresp. aminocarboxylic acids of formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_p\text{-CO-OH}$ (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethanol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β -hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)₂, PhCl, Ph(Cl)₂, PhNO₂; cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)



⑨日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭53—40760

④Int. Cl.²
C 07 D 209/48

識別記号

②日本分類
16 E 33

庁内整理番号
7009—44

③公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全5頁)

④不飽和イミドエステル類の製造法

②特 願 昭51—115365

②出 願 昭51(1976)9月28日

②發 明 者 稲田博夫
同 岩田薰

日野市多摩平3—18—4

②發 明 者 吉田二司

日野市多摩平3—5—18

②出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

②代 理 人 弁理士 前田純博

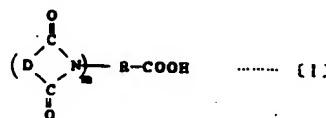
明細書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 発明請求の範囲

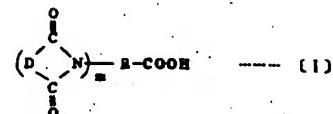
1. 一般式(I)



[但し、式中Rは(=n+1)個の有機基、Dはエチレン基及其の二重結合を含む2個の有機基、nは1以上の整数を示す。]

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(I)と、少くとも1種のポリオール(I')と、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエステル形成性高分子(I")とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式(I)



[但し、式中Rは(=n+1)個の有機基、Dはエチレン基及其の二重結合を含む2個の有機基、nは1以上の整数を示す。]

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(I)と、少くとも1種のポリオール(I')と、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエステル形成性高分子(I")とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性高強化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエスチル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイイミド系樹脂等が知られている。特にマレイイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成膜品、化粧板、被覆板、エナメルワニス、含浸ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により発色硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち既に主張にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可溶性の良好な耐熱性樹脂を与える材料として特に有用である。

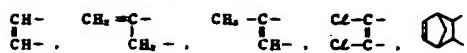
本発明者は、この様な末端にマレイイド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく観察研究の結果本発明に到達したものである。

即ち本発明は、

1. 一般式(I)

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(D)と少くとも1種のポリオール(G)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明法ともいいう〕である。

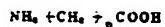
本発明法において(A)成分と用いられる化合物は一般式(I)で表わされる不飽和イミドカルボン酸やそのエステルである。一般式(I)におけるDとしては、例えば



及び  が表わされ、各に $\text{CH}_2-\text{C}-$,  が

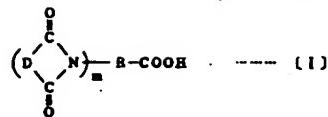
好ましい。

一般式(I)におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



〔但し、pは1~20の整数〕

で示されるローアミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-トリアミノ安息香酸、4-アミノメ



但し、式中Bは($m+1$)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む3個の有機基、mは1以上の整数を示す。

て表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(G)と少くとも1種のポリオール(G)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明法ともいいう〕、及び

2. 一般式(I)



但し、式中Bは($m+1$)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む3個の有機基、mは1以上の整数を示す。

テルンクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばローアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4-アミノ-4-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸があげられる。

不饱和に用いられる(A)成分としては、一般式(I)で示されるイミドカルボン酸の他にそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1~4のアルキルエステル、あるいは不活性有機酸で置換されていてもよい炭素数6~15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、ヨーロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等のアリールエステル等があげられる。

(B)成分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる④成分あるいは⑤+⑥成分との反応に際し副反応等を併せわざいので好ましい。既にフェニルエスチルが好んでよく用いられる。

本発明において④成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレンタリコール、プロピレンタリコール、トリメチレンタリコール、テトラメチレンタリコール、ベンタメチレンタリコール、エオベンタリエンタリコール、ヘキサメチレンタリコール、デカタメチレンタリコール、シクロヘキサンジメチール、ジエチレンタリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール等の脂肪族あるいは脂肪族のポリオールを例えればエチレングリコール、(イーヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコール、(イーヒドロキシエチル)シクロヘキサン、ヘキドロキソノン等の芳香族ポリオール;例えばトリス(イーヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複数種含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンアトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンアトラカルボン酸ジ無水物、ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタソニカルボン酸ジ無水物、シメチヨーナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメチアクト酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。又、これらポリカルボン酸及びそのエステルが酸性固体は率である例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ベンツイミダゾール結合、ベンゾオキサゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエステルが酸性固体も同様に使用することができます。

本発明の方法に従う反応の順序は大別する次の如くとなる。

① 山部分及び④成分、又いは⑤、⑥及び⑦の三成分を同時に接着反応せしめる(本発明④又いは本発明⑦)。

② ④成分と⑦成分とを予め反応せしめ、次いで⑦成分を加えし反応せしめる(本発明④)。

これらのポリオールはほんの例示であり、尚にも例えばムクーンメテル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他イミド結合;オキサジアゾール結合、ベンツイミダゾール結合、ベンゾオキサゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において④成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トライシン酸、トリメリット酸、シクロヘキサンジカルボン酸、セバテン酸、ダクダク酸等が挙げられる。本発明では、ポリカルボン酸のエーテル化物等の導体も好んでよく用いられる。かかる導体としては酸ハライド、アルカリ或いはアリールエステル、或いは例えばビロマリット酸ジ無水物、

これらの反応は通常1.0~3.0モル、當田あるいはお仕下さいずれかの成分を過剰下あるいは不活性溶媒、例えはトルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、タレゾール等の共存下に行なわれる。

反応に際しては、触媒が好んでよく用いられ、例えばLi、Na、K、Cs、Mg、Mn、Zn、Pb、Co、Ti、Sb、Sn、Pb、Ge、B等いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、W成分としてイミドカルボン酸を用いの場合はその反応性が例えはアリールエスチルに比べると劣る。しかし、その場合にはジフェニルカーボネートの如きアリールカーボネートセカルボン酸に対し由々効率はそれ以上併用すると反応が促進されるのでほしい。

本発明により得られる不饱和イミドエスチル類は前述の如くラジカル的に或いはポリアミンとヒマツケル付加あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

スナルイミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成形品、エアメルワニス、フィルム、合成ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実例をあげる。なお例中の「西」はすべて「直営地」である。

寒風集

ジメチルテレフタレートを 1.0 g、エチレン
グリコールを 0.5 g、トリス(メチヒドロキシエ
テル)イソシアヌレートを 0.5 g、テアニニウムチ
トラブリオシダセウムを 0.05 g を混合して反応器に
仕込み、150-240℃で加熱し、反応により
つて生成するメタノールを蒸発して除去し、
残りの反応物を酸性水付き反応器に移し、
硫酸とし 1.0 分後に過剰硫酸を 6.5 ml 加え、
次にヨーマレイミド安息香酸フェニル 4.0 g を加えし反

フェニルメタン 24 部を加熱し 250°C で 15 分加熱すると硬化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

寒風集 3

振拌樹脂反応器にイソフタル酸ジフェニル
2.16.2部、ヨーマレイミド安息香酸フェニル
1.1.7.2部、エテレングリコール6.2部、ベン
タエリスリトリール1.3部、チタニウムテトラ
ブトキシド0.07部を仕込み、25.0℃で常圧
下30分、次いで系内を樹々に減圧とし、15
分後約0.5mmHgの絶対圧として更に15分
反応せしめ、取化量100~110%での透明の
イミドエスカルを得た。この反応生成物1.0部
に対し1.2部の4-メタジアミノジフェニルエー
テルを添加し、20.0℃で1時間加熱したとこ
ろ耐熱性の強れた樹脂が得られた。

實驗例 4

トーマス・トリニティ・カレッジの図書室。ミッドランズ州セントラル・バレーの中心地。

特開昭53-40760(4)
温度を250℃に下げ、常圧下18分、次いで系内を10分間圧縮比約0.5mmHgとなる様に瓶内に試圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエスチル化合物は軟化点95~100℃であり透明であつた。該イミドエスチル化合物1.0gKモイエジアミノジフェニルメタン1.0gを混合し、200℃にて1時間加熱したところ反応物は軟化し崩壊性の被れた樹脂が得られた。

英語訳文

5.5-ジメチル-L3-ビス(メーピドロキシエテル)ヒダントイン-L6 部、摩擦起點 401 部を搅拌板付き反応器に仕込み、25.0 °C で常圧下 30 分、次いで 15 分間に絶対圧約 0.5-ml/m² の上昇速度で減圧蒸留して、摩擦起點部を除くセシメた。得られたイミドエステル化合物は軟化点 80-89 °C で透明であつた。このイミドエステル化合物 1.0 部に対し、4-アミノジ

ドロキシエテルイソシアヌレート 2.6 g, ジ
フェニルカーボネート 7.0 g, テチニウムテ
トラブトキシド 0.03 g, 及びヨウタレゾール
1.0 g を還流内細管付き反応器に仕込み、ヨ
ウタレゾールの還流下 4 時間反応せしめた。次
に反応物を実験例 3 と同様の反応器に移しヨウ
タレゾールを追出した後、実験例 3 と同様に反
応せしめたところ軟化点 85-105 °C の透明
のイミドエステル化合物が得られた。

5

ジメチルテレフタレート 1 ル 6 部、エチレン
グリコール 6.3 部、本オベンゼンクリコール
1.0.4 部、酢酸カルシウム 0.0.2 部を複数層付
き反応器に仕込み、150~230℃に加熱し
ては皮脂類のメタノールが放出するまで反応せ
しめた。次に反応物を複数操作を行き反応器に參
照-(3.6-エンドミチレン-1,2,3,6-テトラ
ヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル 2.2
部を添加し 250℃で常圧下 30 分、次に基材を